

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11080787 A**

(43) Date of publication of application: **26.03.99**

(51) Int. Cl.

**C11D 3/30**

**C11D 7/32**

**H01L 21/304**

(21) Application number: **09245342**

(22) Date of filing: **10.09.97**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **OTA KATSUHIRO  
HARA KOJI**

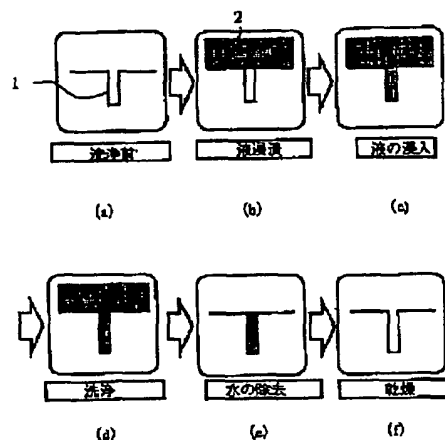
(54) **CLEANSING OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE  
AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR USING  
THE SAME**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for cleansing a semiconductor substrate, making it possible to effectively cleanse even a semiconductor substrate having a largely uneven complicated surface shape and thereby enabling to produce the semiconductor in a high quality and in a high yield.

SOLUTION: A semiconductor substrate is cleansed with a cleansing liquid 2. The cleansing liquid 2 comprises a liquid (cleansing mother liquid), an amine organic solvent and an oxidizing agent in order to facilitate the infiltration of the cleansing liquid into a fine processed groove 1 having a high aspect ratio, such as a trench hole formed on the surface of the semiconductor wafer. A known acidic solution, a known alkaline solution or a known neutral solution such as water is used as the liquid (cleansing mother liquid) in response to a cleansing purpose.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80787

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C11D 3/30

7/32

H01L 21/304

識別記号

341

F I

C11D 3/30

7/32

H01L 21/304

341

M

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-245342

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月10日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 太田 勝啓

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 原 浩二

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

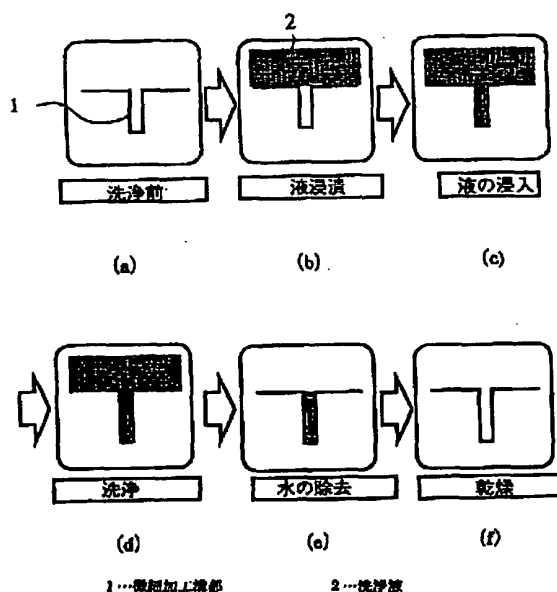
(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄を効果的に行うことができ、それによって半導体装置を高品質、高歩留まりで製造できる洗浄方法を提供する。

【解決手段】半導体ウエハの表面にトレンチ孔のような高アスペクト比構造の微細加工溝1内部に洗浄液の浸入を容易にするため、アミン系の有機溶剤と酸化剤と液体(洗浄母液)の混合洗浄液で構成されている洗浄液2で洗浄を行う。液体(洗浄母液)は、周知の洗浄液である酸性溶液、アルカリ性溶液、水等の中性溶液が洗浄目的に応じて使用される。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板を洗浄液で洗浄するに際し、洗浄母液に、アミン系の有機溶剤と酸化剤とを混合した複合洗浄液で洗浄するように構成して成る半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】アミン系の有機溶剤を、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジエチルアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、ベンジルアミン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン、及びこれらアミン系の有機溶剤の誘導体の少なくとも1種で構成して成る請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】酸化剤を、過マンガン酸、過マンガン酸塩、クロム酸及びその誘導体、硝酸及びその誘導体、ハロゲン、過酸化化物、ペルオクソ酸、ペルオクソ酸塩、硫酸類、酸素酸、酸素酸塩、金属酸類、酸素類、酸化物、ニトロベンゼン、及びヨードソ化合物の少なくとも1種で構成して成る請求項1もしくは2記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】酸化剤を、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{O}_3$ 、及びそれらの誘導体の少なくとも1種で構成して成る請求項1もしくは2記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】洗浄母液を、①フッ化水素酸（フッ酸）、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸の少なくとも1種の酸を含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種とを含む酸性溶液、③アンモニア水及びアミンの少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記①もしくは②の酸性溶液と前記③もしくは④のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑥水を含む中性溶液で構成して成る請求項1乃至4いずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】洗浄母液を、水、もしくは酸性溶液、アル

カリ性溶液及び中性溶液の少なくとも1種の薬液で構成して成る請求項1乃至4いずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】薬液を、有機溶剤で構成して成る請求項6記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項8】洗浄母液に、界面活性剤を添加して成る請求項1乃至4いずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項9】界面活性剤を、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、及び両性界面活性剤の少なくとも1種で構成して成る請求項8記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項10】アミン系の有機溶剤の添加濃度を、洗浄液の0.03~40%として成る請求項1乃至9のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項11】酸化剤の添加濃度を、洗浄液の0.002~40%として成る請求項1乃至9のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項12】少なくとも半導体基板の洗浄工程を有する半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程を、請求項1乃至11のいずれか一つに記載の半導体基板の洗浄方法で構成して成る半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックスなど多くの製造プロセスに適用される洗浄方法（以下、洗浄方法、表面処理方法等を総称して洗浄方法と称す）に係り、特に、半導体装置の製造工程に好適な半導体基板の洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体ウエハの従来の一般的な洗浄及び乾燥は、前記ウエハをアンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液等の洗浄液に所定時間浸漬させて洗浄した後、純水により前記ウエハを水洗し、続いてスピン乾燥やIPA（イソプロピルアルコール）ペーパー乾燥等によりウエハを乾燥する方法で行われている。

【0003】なお、アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液については、例えば、「シリコンウエハ表面のクリーン化技術 p.242 服部 毅著 リアライズ社発行」に記載されている。

【0004】その他の洗浄方法として、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られている（例えば、特開昭63-14434号公報に記載されている）。

【0005】この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、ウエハ表面に加工された微細で深い溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼようにしたものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、集積回路の高密度化を図るために、半導体ウエハの主要面に対してほぼ垂直状に微細な深い溝（幅 $1\mu\text{m}$ 以下、深さ $5\mu\text{m}$ 以上）をドライエッチングなどにより加工し、この溝を利用して素子分離を形成したり、キャパシタを大容量化することが試みられている。

【0007】凹凸の激しい複雑な表面形状を有する高密度半導体集積回路が形成されている半導体ウエハを従来洗浄液である、アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合液（温度 $30\sim 90$ 度）で洗浄を行うと、アンモニアのガスが発生し、単に浸漬させる洗浄方法では、その表面の深い溝状部分において発生したガスが洗浄液の浸入を阻害し、洗浄効果が著しく低下する。

【0008】一方、半導体ウエハを洗浄するのに、洗浄槽内の洗浄液に半導体ウエハを浸漬し、その洗浄液を超音波発生装置により振動させる方法が従来より知られている。特に上述した溝加工の施された半導体ウエハの洗浄に有効なものとして、例えば、特開昭63-14434号公報が挙げられる。この従来技術は、洗浄液中に浸漬された半導体ウエハを囲むように複数の超音波発生装置を配置して、超音波エネルギービームをウエハ主要面に対して照射し、溝内の各表面に超音波エネルギーを及ぼようにしたものである。

【0009】しかしながら、このような洗浄処理技術では、上述した半導体ウエハの溝を十分に洗浄するため、多数の超音波発生装置が必要になるばかりか、超音波照射により半導体素子にクラック等のダメージを生じさせる恐れがある。そして、洗浄が不十分であると、その後の薄膜形成等のプロセスにおいて膜質の劣化等の種々の不都合が生じて集積回路の信頼性に重大な悪影響を及ぼす。

【0010】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハの洗浄を効果的に行うことのできる洗浄方法及びそれを用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次のようにして達成される。すなわち、本発明の洗浄方法は、半導体基板を洗浄する洗浄液として、洗浄母液に、アミン系の有機溶剤と酸化剤とを混合した複合洗浄液を用いことを特徴とする。

【0012】上記アミン系の有機溶剤としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ

ブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジェチルアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、ベンジルアミン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン等が挙げられ、これらを単独、もしくは2種以上を複合して用いることができる。また、上記アミン系の有機溶剤としては、これらアミン系の有機溶剤の誘導体であってもよく、さらにはこれらアミン系の有機溶剤と誘導体とを複合して用いることもできる。

【0013】また、上記酸化剤としては、例えば過マンガン酸、過マンガン酸塩、クロム酸及びその誘導体、硝酸及びその誘導体、ハロゲン、過酸化物、ペルオクソ酸、ペルオクソ酸塩、硫酸類、酸素酸、酸素酸塩、金属酸類、酸素類、酸化物、ニトロベンゼン、ヨードン化合物等を単独、もしくは2種以上を混合して用いることもできる。

【0014】上記酸化剤としてさらに具体的には、 $\text{HN}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{O}_3$ 、及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0015】上記アミン系の有機溶剤と酸化剤とを混合する洗浄母液は、水または酸性溶液、アルカリ性溶液及び中性溶液の少なくとも1種の薬液が用いられ、例えば①フッ化水素酸（フッ酸）、塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を含む有機酸（酢酸単独でも良い）の少なくとも1種の酸含む酸性溶液、②前記①の酸性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも1種とを含む酸性溶液、③アンモニア水及びアミン等の少なくとも1種のアルカリを含むアルカリ性溶液、④前記③のアルカリ性溶液と過酸化水素水及びフッ化アンモニウムとの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液、⑤前記①もしくは②の酸性溶液と前記③もしくは④のアルカリ性溶液とを含む混合液、もしくは⑥水を含む中性溶液（水単独でも良い）等、市販の周知の洗浄液が洗浄母液として用いられる。

【0016】また、上記洗浄母液は、有機溶剤であってもよい。洗浄液には、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤など市販の界面活性剤、有機溶剤、もしくはこれら界面活性剤と有機溶剤との混合物等の添加剤を併用することができる。

【0017】半導体装置の製造方法においては、各種洗浄工程が含まれるが、特に微細な加工溝等、基板表面に凹凸が存在する工程に上記の洗浄方法を適用すれば効果的に洗浄が行われ、品質の良い半導体装置を製造すること

とができる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】図1に示した基本概念図にしたがい本発明の概要を説明する。図1(a)に示す半導体ウエハの表面に微細加工溝1のような高アスペクト比構造が形成されていても、本発明の洗浄液2は、従来の洗浄液のようにアンモニアガスが発生しないため、図1(b)に示すように半導体ウエハを洗浄液に浸漬すると、図1

(c)に示すように上記微細溝内への洗浄液の浸入が容易に進み、図1(d)に示すように、微細加工溝内の底部まで洗浄液が十分浸入するようになる。

【0019】そして、図1(e)に示すように、洗浄液からの半導体ウエハの引き上げあるいは洗浄槽からの洗浄液の排出等、半導体ウエハから洗浄液2を除いた後、図1

(f)に示すように、IPAペーパー乾燥またはスピン乾燥により乾燥を行う。なお、本発明の洗浄方法は、複数の半導体ウエハを同時に洗浄を行うバッチ式洗浄方法や半導体ウエハを1枚1枚洗浄を行う枚葉式洗浄方法のどちらにも適用できることは言うまでもない。

【0020】本発明の洗浄方法は、上記のように半導体基板を洗浄する洗浄液として、洗浄母液に、アミン系の有機溶剤と酸化剤とを混合した複合洗浄液を用いることが望ましい。

【0021】また、洗浄液中のアミン系の有機溶剤の添加濃度は、洗浄液の0.03～40%が望ましく、また、酸化剤の添加濃度は、洗浄液の0.002～40%が望ましい。

【0022】本発明により、微細加工溝内部に付着した異物をより確実に除去ができ、さらに、「発明が解決しようとする課題」で述べたように超音波装置等付加装置の必要がないため、低い生産コストで半導体ウエハにおける品質や歩留まり向上を図ることが可能な半導体基板の洗浄方法及び半導体装置の製造方法を実現することができる。

#### 【0023】

【実施例】以下、図1～図3にしたがって本発明を具体的に説明する。

（実施例1）半導体ウエハに設けた微細加工溝内部に付

表1

項目 洗浄条件	洗浄評価用サンプル内ポリスチレン粒子付着数 (個/cm <sup>2</sup> )	
	本発明	従来方法
洗浄前	110～250	110～250
洗浄後	0.2	0.8～10

【0030】（実施例2）半導体製造工程の内、Cuを適用した一般的な配線の形成工程（例えば特開平6-326101に記載）に本発明を実施した。図3は、半導体装置の製

造工程に本発明の洗浄方法を適用した場合の工程断面図を示す。

【0024】図2(a)に洗浄評価用サンプル3の概略図及び図2(b)にその断面の概略図を示す。洗浄評価用サンプル3は、Si基板4上にポリSi5を成膜し、ポリSiに孔の開口径0.5μm、深さ2μmの微細加工溝1が形成されているものである。

【0025】上記洗浄評価用ウエハ3の微細加工溝1内に粒径0.1μmの市販のポリスチレン粒子を付着させるために以下のことを行った。塩酸と超純水の混合溶液（ただし、溶液がpH=2となるように混合比を調製）にポリスチレン粒子を滴下した。

【0026】次に、洗浄評価用ウエハをその混合溶液に24時間浸漬及び20分間水洗を行った。その後IPAペーパー乾燥装置で20分間乾燥して、ポリスチレン粒子が付着した洗浄評価用サンプル3を作成した。そして、洗浄評価用サンプル内に付着したポリスチレン粒子の数を測定するために、洗浄評価用サンプル3を図2(b)に示したように割り、割った断面をSEMで観察することにより評価用サンプル内のポリスチレン粒子付着数を測定した。

【0027】このウエハを図1に示す本発明による洗浄方法と、比較例となる従来の洗浄方法とでそれぞれ洗浄を行った。ここで、従来の洗浄液は、アンモニアと過酸化水素水と超純水の混合洗浄溶液（ただし、溶液がpH=11となるように混合比を調製、液温60度）を用意した。また、本発明の洗浄液は、アミン系の有機溶剤として2-アミノエタノール、酸化剤として過酸化水素水、洗浄母液として超純水を準備し、これらの混合洗浄溶液（ただし、溶液がpH=11となるように混合比を調製、液温60度）を用意した。

【0028】本発明及び従来の洗浄方法で洗浄した各25枚の洗浄評価用サンプル内のポリスチレン粒子付着数の測定結果を表1に示す。本発明で洗浄後のサンプル内のポリスチレン粒子の付着数は、従来の洗浄方法より著しく減少し、本発明の洗浄効果の優位さが示された。

#### 【0029】

【表1】

【0031】図3(a)に示すように、拡散層等（図示省

略）を形成した半導体装置の製造工程に本発明の洗浄方法を適用した場合の工程断面図を示す。

略)を有する半導体基板6上に、絶縁膜(例えばBPSG膜7(ボロン・リン・シリケートガラス))をCVD(化学的気相蒸着)法により形成する。続いて、その上にスパッタ法により、Ti膜8を、その上にTiN膜9を形成し、さらにその上にCu膜10を堆積する。

【0032】次いで、図3(b)のように、前記構造の上にレジスト11を塗布し、周知のホトリソグラフィ・エッチング技術にてパターンニングする。続いて、図3(c)に示すように、そのレジスト11をマスクにして前記Cu膜、TiN膜、Ti膜をそれぞれパターンニングする。つまり配線となる部分以外をエッチング除去する。

【0033】次いで、図3(d)のように、前記レジストを除去した後、本発明の2-アミノエタノールと過酸化水素水と超純水の混合洗浄液(ただし、溶液がpH=11となるように混合比を調製、液温60度)を本発明の洗浄方法に従って洗浄を行った。

【0034】次に、図3(e)に示すCVD法により前記工程で残ったTi膜、TiN膜、Cu膜の3層構造の配線部分をW膜12で被覆する。次いで、図3(f)のように、全体をパッシベーション膜13(例えばTiN膜)をCVD法で形成し、配線部分を主体とした構造を完成させた。

【0035】従来の洗浄液(実施例I中に示した比較例)と比較して、本発明の半導体基板の洗浄方法及び半導体装置の製造方法により、不良率が5%減少し、半導

体装置を高品質、高歩留まりで製造することができた。

#### 【0036】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、洗浄液としてアミン系の有機溶剤と酸化剤とを洗浄母液に混合することにより、洗浄液中にアンモニア等薬液起因の気泡が生じないため、凹凸の激しい複雑な表面形状を有する半導体ウエハに容易に洗浄液が浸入し洗浄を効果的に行うことができる。また本発明は、半導体ウエハのみならず、薄膜デバイス、ディスク等の基板の洗浄にも適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基本概念図である。

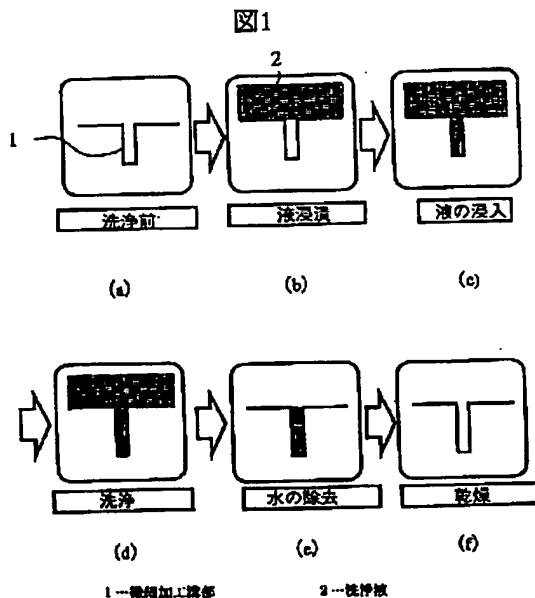
【図2】洗浄評価用サンプルの概略図である。

【図3】半導体製品製造工程の内、Cuを使用した配線工程に本発明を実施したときの半導体製品の断面図を示す図である。

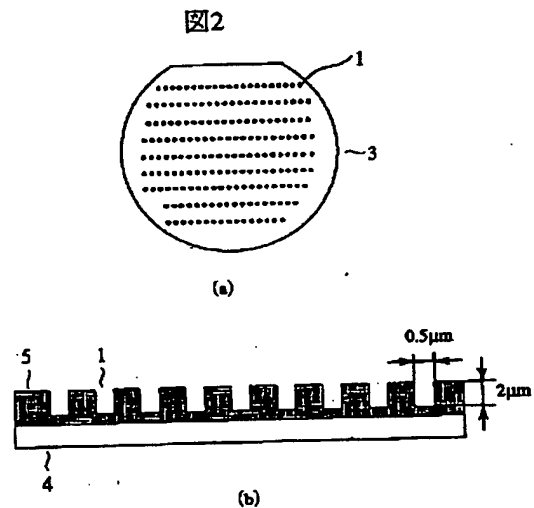
#### 【符号の説明】

- 1…微細加工溝部、 2…洗浄液、 3…洗浄評価用サンプル、 4…Si基板、 5…ポリSi、 6…半導体基板、 7…BPSG膜、 8…Ti膜、 9…TiN膜、 10…Cu膜、 11…レジスト、 12…W膜、 13…パッシベーション膜。

【図1】



【図2】



【図 3】

